

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11323229 A**

(43) Date of publication of application: **26.11.99**

(51) Int. Cl.

C09D 11/02

(21) Application number: **10134790**

(22) Date of filing: **18.05.98**

(71) Applicant: **MINOLTA CO LTD**

(72) Inventor:
TABATA KENICHI
UEDA NOBORU
SAITO YOSHIKAZU
UEDA TAKAMASA

(54) INK FOR RECORDING

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a recording ink maintaining carbon black in a suitably dispersed state and having excellent storage stability by dispersing a coloring material comprising the specific carbon black in an aqueous medium.

SOLUTION: This ink is obtained by dispersing in (B) an aqueous medium (A) a coloring material comprising carbon black wherein functional groups generated by the decomposition of a radical-generating agent comprising

an azo compound of the formula: $A_1-N=N-A_2$ [A_1 and A_2 are each a (substituted) hydrocarbon] are chemically bound to the surface of the carbon black. The substituent to be bound to the hydrocarbon group is preferably $-CH_2CH_2COOH$, $-CN$, $-OH$, the hydrophilic group of an organic acid salt, etc. The carbon black includes furnace black and acetylene black. The radical-generating agent comprising the azo compound includes 2,2'-azobisisobutyramide and azobisisobutylamidine.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-323229

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 9 D 11/02

識別記号

F I
C 0 9 D 11/02

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-134790

(22) 出願日 平成10年(1998) 5 月18日

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社
大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番13号
大阪国際ビル

(72) 発明者 田畑 賢一

大阪市中央区安土町二丁目 3 番13号 大阪
国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 上田 昇

大阪市中央区安土町二丁目 3 番13号 大阪
国際ビル ミノルタ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松川 克明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 記録用インク

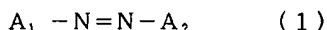
(57) 【要約】

【課題】 水系媒体中におけるカーボンブラックの分散安定性を向上させ、カーボンブラックを色材に用いた記録用インクの保存安定性を改善すると共に、記録用インクをインク記録装置に用いた場合に、インクがノズルに目詰まりするのを防止し、インクが安定して吐出されて、画像の乱れや濃度ムラ等の発生が少ない良好な画像が安定して得られるようにする。

【解決手段】 カーボンブラックからなる色材が水系媒体中に分散された記録用インクにおいて、構造式 $A_1 - N = N - A_2$ のアゾ化合物からなるラジカル発生剤の分解によって発生した官能基が表面に化学結合されたカーボンブラックを色材に用いた。なお、 A_1 、 A_2 は、アルキル基、アリール基及びこれらに置換基が結合された基から選択され、 A_1 と A_2 は同じであっても、異なってもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボンブラックからなる色材が水系媒体中に分散されてなる記録用インクにおいて、下記の構造式(1)に示すアゾ化合物からなるラジカル発生剤の分解によって発生した官能基が表面に化学結合されたカーボンブラックを色材として用いたことを特徴とする記録用インク。



(式中、 A_1 、 A_2 は、直鎖式、枝分かれ式、環式の各炭化水素基及びこれらに置換基が結合された基から選択され、 A_1 と A_2 は同じであっても、異なっているもの。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、カーボンブラックからなる色材を水系媒体中に分散させた記録用インクに係り、特に、カーボンブラックを改質して、水系媒体中におけるカーボンブラックの分散安定性を向上させ、記録用インクの保存安定性や吐出安定性を向上させて、この記録用インクにより良好な記録が安定して行えるようにした点に特徴を有するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、インクジェットプリンタ等のインク記録装置に使用されるインクとしては、油性のインクの他に、取扱いの容易性や安全性等の面から水性のインクが広く用いられていた。

【0003】ここで、水性のインクとしては、一般に色材に水溶性の染料を用い、この水溶性の染料を水系媒体中に溶解させたものが広く使用されていた。

【0004】しかし、このような水性のインクは耐水性が悪く、普通紙等の記録媒体に供給して画像を形成した場合、ブリーディングやフェザリングと呼ばれるインクのにじみが生じ、また水との接触によってインクが流れるという問題があった。

【0005】このため、近年においては、インクにおける色材にカーボンブラック等の顔料を用い、このカーボンブラック等の顔料を水系媒体中に分散させたインクを使用することが検討されるようになった。

【0006】しかし、このようにカーボンブラックを水系媒体中に分散させた場合、カーボンブラックの水系媒体中における分散安定性が充分ではなく、このようなインクをインクジェットプリンタ等のインク記録装置に使用すると、このインク中におけるカーボンブラックが次第に凝集し、これによりインクがインク記録装置のノズルに目詰まりして、インクの吐出安定性が悪くなり、形成される画像が乱れたり、形成される画像の濃度にバラツキが生じたりして、良好な記録を安定して行うことができないという問題があった。

【0007】このため、従来においては、上記のようにカーボンブラックを分散させたインク中にトリエチレン

グリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールのアルキルエーテル誘導体や、グリセリルモノアセテート等の多価アルコールのエステル誘導体等の分散剤を添加させて、インク中におけるカーボンブラックの分散安定性を向上させることが試みられた。

【0008】しかし、インク中におけるカーボンブラックの分散安定性を向上させるため、上記のような分散剤を多く添加すると、この分散剤によってインク記録装置のノズルにインクが目詰まりし易くなり、インクの吐出安定性が逆に悪化するという問題があり、また分散剤の添加によりインク中における色材の濃度が低下して、形成された画像の濃度が低下するという問題もあった。

【0009】また、近年においては、特開平5-230410号公報に示されるように、カーボンブラックを用いたインクにおける保存安定性を向上させるため、アクリルアミド誘導体をグラフト重合させて表面処理したカーボンブラックを用いるようにしたものや、特開平5-339516号公報及び特開平6-25572号公報に示されるように、カーボンブラックを用いたインクの保存安定性や分散性を向上させるために、ビニル基を有するモノマーをカーボンブラックにグラフト重合させたものを用いることが提案されている。

【0010】しかし、これらの公報に示されるように、カーボンブラックの表面にアクリルアミド誘導体やビニル基を有するモノマーを重合させたカーボンブラックを使用した場合においても、インクがインク記録装置のノズルに目詰まりし易くなり、安定したインクの吐出が行えなくなるという問題が存在した。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、インクジェットプリンタ等のインク記録装置に用いられる記録用インクにおいて、色材としてカーボンブラックを使用する場合における上記のような問題を解決することを課題とするものである。

【0012】すなわち、この発明においては、カーボンブラックを改質し、このカーボンブラックを色材に用いた記録用インク中において、カーボンブラックが適切に分散された状態で維持され、インクの保存安定性に優れ、と共に、このような記録用インクをインクジェットプリンタ等のインク記録装置に用いた場合に、このインクがインク記録装置のノズルに目詰まりするのが防止されて、インクが安定して吐出されるようになり、画像の乱れや濃度ムラ等の発生も少ない良好な画像が安定して得られるようにすることを課題とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】この発明に係る記録用インクにおいては、上記のような課題を解決するため、カーボンブラックからなる色材が水系媒体中に分散されてなる記録用インクにおいて、下記の構造式(1)に示すアゾ化合物からなるラジカル発生剤の分解によって発生

した官能基が表面に化学結合されたカーボンブラックを色材として用いるようにしたのである。



(式中、 A_1 、 A_2 は、直鎖式、枝分かれ式、環式の各炭化水素基及びこれらに置換基が結合された基から選択され、 A_1 と A_2 は同じであっても、異なってもよい。)

【0014】そして、この発明における記録用インクのように、上記のアゾ化合物からなるラジカル発生剤の分解によって発生した官能基が表面に結合されたカーボンブラックを色材として使用すると、上記の官能基によりカーボンブラック相互が水系媒体中において凝集するのが抑制されて、カーボンブラックが記録用インク中において充分に分散された状態で維持されるようになり、この記録用インクの保存安定性が向上する。また、この記録用インクをインクジェットプリンタ等のインク記録装置に使用した場合、この記録用インクがインク記録装置のノズルに目詰まりするのが抑制され、インクが安定して吐出されるようになり、画像の乱れや濃度ムラ等の発生が少ない良好な画像が安定して得られるようになる。

【0015】なお、上記のような官能基が表面に結合されたカーボンブラックを色材に用いた場合に、カーボンブラック相互が水系媒体中において凝集するのが抑制される理由については明確ではないが、上記の官能基が親水性を有し、この官能基によりカーボンブラックが水系媒体中に安定して分散されるようになるためであると考えられる。

【0016】ここで、上記の構造式(1)に示すアゾ化合物における上記の A_1 、 A_2 において、直鎖式、枝分かれ式、環式の各炭化水素基に結合される置換基としては、例えば、直鎖式、枝分かれ式、環式の各炭化水素基、複素環基、アリール基、ハロゲン基、 $-COR$ 、 $-COOR$ 、 $-OCOR$ 、 $-COONa$ 、 $-COOK$ 、 $-COO^-NR_4^+$ 、 $-NR_2$ 、 $-S_n$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3Na$ 、 $-SO_3K$ 、 $-SO_3^-NR_4^+$ 、 $-NR(COR)$ 、 $-CONR_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-PO_3HNa$ 、 $-PO_3Na_2$ 、 $-N=NR$ 、 $-N_2^+X^-$ 、 $-NR_3^+X^-$ 、 $-PR_3^+X^-$ (なお、 R は水素、炭素数が1~20のアルキル基及びアリール基、 X はハロゲン元素、無機酸又は有機酸のアニオン、 n は1~8の整数である。)等が挙げられる。特に、カーボンブラックが水系媒体中において凝集するのを抑制するためには、この置換基が親水性基であることが好ましく、例えば、 $-CH_2CH_2COOH$ 、 $-CN$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-OH$ 、 $-CHO$ 、 $-OCOCH_3$ 、 $-COOCH_3$ 、有機酸塩等であることが好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態に係る記録用インクについて具体的に説明する。

【0018】ここで、この発明における記録用インクに

おいて、色材に用いるカーボンブラックとしては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、チャネルブラック等の公知のカーボンブラックを使用することができ、ファーネスブラックとしては、例えば、Cabot社製のReagal 250R、415R、330R、三菱化学社製の#45L、Degussa社製のPrintex-35等を、アセチレンブラックとしては、例えば、電気化学工業社製のDenkenblack等を、チャネルブラックとしては、例えば、Columbian Carbon社製のNeospectral等を用いることができる。

【0019】そして、このようなカーボンブラックの表面に官能基を結合させるアゾ化合物からなるラジカル発生剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチルアミド、アゾビスイソブチルアミジン、2, 2'-アゾビスイソブチルアミジン塩酸塩、2, 2'-アゾビス-2-メチルブタン、2, 2'-アゾビス-2-(メチルカルボキシ)プロパン、ジメチル-2, 2'-アゾイソブチレート、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、アゾビス-(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1'-ビス-(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1'-ビス-(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}等を使用することができる。

【0020】そして、この実施形態における記録用インクにおいて、上記のような官能基が表面に結合されたカーボンブラックからなる色材を分散させる水系媒体としては水や水溶性有機溶剤を用いるようにし、水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-フロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の炭素数が1~5の脂肪族アルコール等を用いることができる。

【0021】また、この記録用インクにおいては、上記の水系媒体中に上記のカーボンブラックからなる色材の他に、インクの特性を向上させるため、粘度調整剤、表面張力調整剤、pH調整剤、保湿剤、キレート剤、浸透剤、防カビ剤、速乾剤、安定剤、定着剤等を加えることが好ましい。

【0022】ここで、粘度調整剤は、インクの粘度を調整してインクの吐出性を向上させると共に、普通紙等の記録媒体へのインクの浸透性を調整するために用いられ、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類を用いることができ、特に、ポリエチレングリコールを用いることが好ましい。そして、このような粘度調整剤をインクに添加させるにあたっては、その添加量が0~10重量

％、好ましくは0.1～8重量％、より好ましくは1～5重量％の範囲になるようにする。

【0023】また、表面張力調整剤は、インクの表面張力を整えてインクの吐出性を向上させると共に、記録媒体へのインクの浸透性を調整するために用いられ、例えば、ノニオン系の界面活性剤や、シリコン系、フッ素系、アセチレン系等の各種の界面活性剤や、アニオン系、カチオン系の界面活性剤等を用いることができ、好ましくはノニオン系の界面活性剤を用いるようにする。そして、この表面張力調整剤をインクに添加させるにあたっては、その添加量が0.1～5重量％、好ましくは0.1～3重量％、より好ましくは0.2～1重量％の範囲になるようにする。

【0024】また、pH調整剤は、インクのpHを適切な状態に保ち、pHの変化によってカーボンブラックの分散安定性が低下するのを抑制するために用いられ、例えば、 NaHCO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Na_2CO_3 、 KHCO_3 、 K_2CO_3 、 NaOH 、 CH_3COONa 、 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ 等を用いることができ、特に、 NaHCO_3 を用いることが好ましい。そして、このようなpH調整剤をインクに添加させるにあたっては、その添加量が0.1～1重量％、好ましくは0.1～0.5重量％、より好ましくは0.2～0.5重量％の範囲になるようにする。

【0025】また、保湿剤は、水系媒体の主成分である水の蒸発によってインクの濃度や粘度等が変化して、インクの吐出安定性が低下するのを防止するために用いられ、例えば、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール200、ジプロピレングリコール、2,2'-チオジエタノール、1,2,6-ヘキサントリオール等のアルキレングリコール類；1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(メトキシメトキシ)エタノール、2-ブトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリ

コールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等を用いることができ、特に、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン等を用いることが好ましい。そして、このような保湿剤をインクに添加させるにあたっては、その添加量が1～10重量％、好ましくは3～10重量％、より好ましくは5～8重量％の範囲になるようにする。

【0026】また、キレート剤は、インク中に存在する金属イオンを捕捉し、金属イオンによってカーボンブラックの分散安定性が失われるのを防止するために用いられるものであり、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸、ニトリル三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウム等を用いることができる。そして、このようなキレート剤をインクに添加させるにあたっては、その添加量が0.1～1重量％、好ましくは0.1～0.5重量％、より好ましくは0.2～0.5重量％の範囲になるようにする。

【0027】また、浸透剤は、インクの記録媒体への浸透性を高めるために用いられるものであり、例えば、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等を用いることができる。そして、このような浸透剤をインクに添加させるにあたっては、その添加量が1～10重量％、好ましくは3～10重量％、より好ましくは4～8重量％の範囲になるようにする。

【0028】また、防カビ剤は、インク中においてカビ等が発生するのを防止するために用いられるものであり、例えば、チアベンゾール（メルク社製）、メルガール（ヘキスト社製）等のイミダゾール系のものや、プロキセル（ゼネカ社製）、アモルデン（大和化学工業社製）等のイソチアゾリン系のものや、プレバントールシリーズ（バイエル社製）、ソチウムオマジン、ジオキシシ、ジヒドロ酢酸ナトリウム、水ガラス等を用いることができる。そして、このような防カビ剤をインクに添加させるにあたっては、その添加量が0.01～0.5重量％、好ましくは0.05～0.4重量％、より好ましくは0.1～0.4重量％の範囲になるようにする。

【0029】また、速乾剤は、インクが記録媒体に付着した後、インクが速やかに乾いたり浸透したりして、他の記録媒体にインクが付着して汚れるのを防止するために用いられるものであり、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール等の低級アルコール類等が用いられる。

【0030】また、安定剤は、水系媒体中においてカー

ボンブラックの分散安定性が低下するのを防止するために用いられるものであり、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類；2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルホラン、ジメチルサルフォキサイド、ε-カプロラクタム等の環状アミド化合物；スクシンイミド等のイミド化合物；ホルムアミド、ソルビット、1, 3-ビス(β-ヒドロキシエチル)ウレア等が用いられ、好ましくはトリエタノールアミンを用いるようにする。そして、このような安定剤をインクに添加させるにあたっては、その添加量が0.1~1重量%、好ましくは0.1~0.5重量%、より好ましくは0.2~0.5重量%の範囲になるようにする。

【0031】また、定着剤は、インクの記録媒体への定着性を向上させるものであり、例えば、水溶性のポリエステル類、ポリウレタン類、ポリアミド類、ポリイミド類、ポリアクリル類、ポリビニルアルコール類等が用いられ、好ましくは、ポリ(メタ)アクリル酸エステル類を用いるようにする。そして、このような定着剤をインクに添加させるにあたっては、その添加量が0.1~15重量%、好ましくは1~10重量%、より好ましくは4~8重量%の範囲になるようにする。

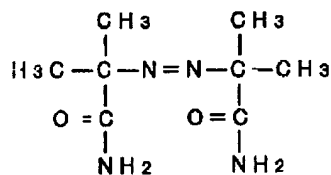
【0032】

【実施例】以下、この発明に係る記録用インクの具体的な実施例について説明すると共に、この発明の実施例に係る記録用インクにおいては、水系媒体中においてカーボンブラックからなる色材が安定して分散されるようになり、インクの保存安定性やインクの吐出安定性等が向上し、画像乱れや濃度むら等のない良好な画像が安定して得られることを比較例を挙げて明らかにする。

【0033】(実施例1) この実施例においては、カーボンブラックとして、市販の粒径が34nmのファーネスブラック(Cabot社製: Reagal 250R)を用いる一方、ラジカル発生剤としては、室温で真空乾燥させた下記の化1に示す2, 2'-アゾビスイソブチルアミドを用いるようにした。

【0034】

【化1】



【0035】そして、還流冷却管を付けた200mlの三口フラスコ内に、上記のカーボンブラックを3g、上記のラジカル発生剤を0.2g(0.001モル)、蒸留水を50mlの割合で投入し、これを窒素雰囲気

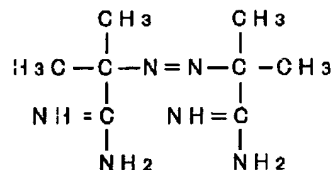
において加熱し、徐々に液温を上昇させて還流しながら攪拌し、8時間毎に上記のラジカル発生剤の水溶液を滴下ロートにより0.001モルずつ2度にわたって滴下させた後、さらに24時間反応させ、その後、これを濾過し、メタノールを溶媒に用いたソックスレー抽出によって未反応物と副生成物を除去して、上記のラジカル発生剤の分解によって発生した官能基が表面に結合されたカーボンブラックを得た。

【0036】次いで、上記のカーボンブラックを5重量部、グリセリンを19重量部、蒸留水を75重量部、トリエタノールアミンを1重量部の割合にしてこれらを室温で3時間混合攪拌した後、ホモナイザーにより粒径を整え、10μmのメンブレンフィルタで濾過してインクを調製した。

【0037】(実施例2) この実施例においては、カーボンブラックとして、上記の実施例1の場合と同じファーネスブラックを用いる一方、ラジカル発生剤として、下記の化2に示すアゾビスイソブチルアミジンを用いるようにし、それ以外については、上記の実施例1の場合と同様にして、このラジカル発生剤による官能基が結合されたカーボンブラックを得ると共に、このカーボンブラックを用い、上記の実施例1の場合と同様にしてインクを調製した。

【0038】

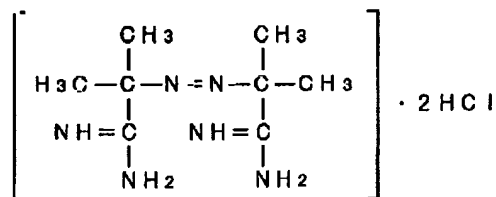
【化2】



【0039】(実施例3) この実施例においては、カーボンブラックとして、上記の実施例1の場合と同じファーネスブラックを用いる一方、ラジカル発生剤として、下記の化3に示すアゾビスイソブチルアミジン塩酸塩を用いるようにし、それ以外については、上記の実施例1の場合と同様にして、このラジカル発生剤による官能基が結合されたカーボンブラックを得ると共に、このカーボンブラックを用い、上記の実施例1の場合と同様にしてインクを調製した。

【0040】

【化3】

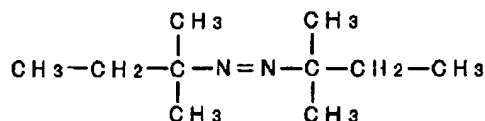


【0041】(実施例4) この実施例においては、カーボンブラックとして、上記の実施例1の場合と同じファ

ーネスブラックを用いる一方、ラジカル発生剤として、下記の化4に示す2, 2'-アゾビス-2-メチルブタンを用い、還流冷却管を付けた200mlの三口フラスコ内に、上記のカーボンブラックを3g、上記のラジカル発生剤を0.001モル、イソアミルアルコールを50mlの割合で投入し、それ以外については、上記の実施例1の場合と同様にして、上記のラジカル発生剤による官能基が結合されたカーボンブラックを得ると共に、このカーボンブラックを用い、上記の実施例1の場合と同様にしてインクを調製した。

【0042】

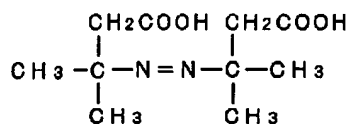
【化4】



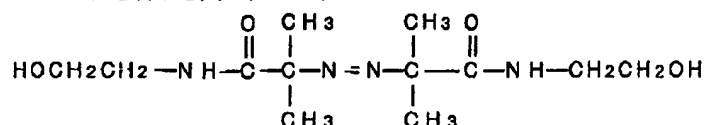
【0043】(実施例5) この実施例においては、カーボンブラックとして、上記の実施例1の場合と同じファーンエスブラックを用いる一方、ラジカル発生剤として、下記の化5に示す2, 2'-アゾビス-2-(メチルカルボキシ)プロパンを用いるようにし、それ以外については、上記の実施例1の場合と同様にして、このラジカル発生剤による官能基が結合されたカーボンブラックを得ると共に、このカーボンブラックを用い、上記の実施例1の場合と同様にしてインクを調製した。

【0044】

【化5】



【0045】(実施例6) この実施例においては、カーボンブラックとして、上記の実施例1の場合と同じファーンエスブラックを用いる一方、ラジカル発生剤として、下記の化6に示すジメチル-2, 2'-アゾイソブチレートを用い、還流冷却管を付けた200mlの三口フラスコ内に、上記のカーボンブラックを3g、上記のラジカル発生剤を0.001モル、メタノールを50mlの割合で投入し、それ以外については、上記の実施例1の場合と同様にして、上記のラジカル発生剤による官能基が結合されたカーボンブラックを得ると共に、このカ

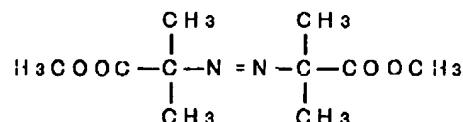


【0051】(実施例9) この実施例においては、カーボンブラックとして、上記の実施例1の場合と同じファーンエスブラックを用いる一方、ラジカル発生剤として、下記の化9に示すアゾビス-(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)塩酸塩を用いるようにし、それ以外

ーボンブラックを用い、上記の実施例1の場合と同様にしてインクを調製した。

【0046】

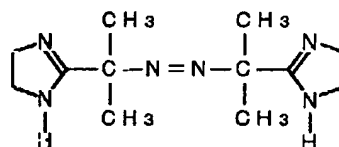
【化6】



【0047】(実施例7) この実施例においては、カーボンブラックとして、上記の実施例1の場合と同じファーンエスブラックを用いる一方、ラジカル発生剤として、下記の化7に示す市販の2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン] (和光純薬社製)を用い、還流冷却管を付けた200mlの三口フラスコ内に、上記のカーボンブラックを3g、上記のラジカル発生剤を0.001モル、ベンゼンを50mlの割合で投入し、それ以外については、上記の実施例1の場合と同様にして、上記のラジカル発生剤による官能基が結合されたカーボンブラックを得ると共に、このカーボンブラックを用い、上記の実施例1の場合と同様にしてインクを調製した。

【0048】

【化7】



【0049】(実施例8) この実施例においては、カーボンブラックとして、上記の実施例1の場合と同じファーンエスブラックを用いる一方、ラジカル発生剤として、下記の化8に示す2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]を用いるようにし、それ以外については、上記の実施例1の場合と同様にして、このラジカル発生剤による官能基が結合されたカーボンブラックを得ると共に、このカーボンブラックを用い、上記の実施例1の場合と同様にしてインクを調製した。

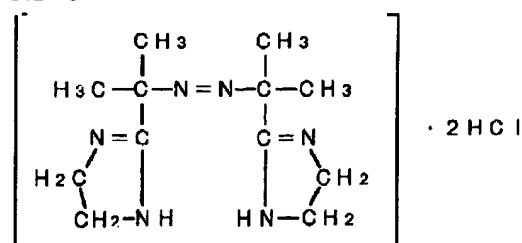
【0050】

【化8】

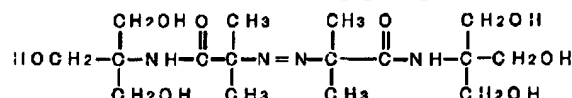
については、上記の実施例1の場合と同様にして、このラジカル発生剤による官能基が結合されたカーボンブラックを得ると共に、このカーボンブラックを用い、上記の実施例1の場合と同様にしてインクを調製した。

【0052】

【化9】



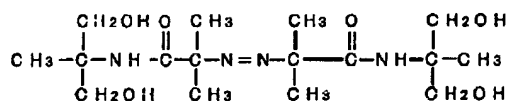
【0053】（実施例10）この実施例においては、カーボンブラックとして、上記の実施例1の場合と同じフ



【0055】（実施例11）この実施例においては、カーボンブラックとして、上記の実施例1の場合と同じファーンズブラックを用いる一方、ラジカル発生剤として、下記の化11に示す2, 2'-アゾビス〔2-メチル-N-〔1, 1'-ビス-（ヒドロキシメチル）エチル〕プロピオンアミド〕を用いるようにし、それ以外については、上記の実施例1の場合と同様にして、このラジカル発生剤による官能基が結合されたカーボンブラックを得ると共に、このカーボンブラックを用い、上記の実施例1の場合と同様にしてインクを調製した。

【0056】

【化11】



【0057】（実施例12）この実施例においては、上記の実施例1の場合と同様にして、上記の化1に示すラジカル発生剤2, 2'-アゾビスイソブチルアミドによる官能基を上記のカーボンブラックの表面に結合させた後、さらにラジカル発生剤として、4, 4'-アゾビス-4-シアノペンタン酸を用い、上記の実施例1の場合と同様にして、このラジカル発生剤による官能基を上記のカーボンブラックの表面に結合させた。

【0058】そして、上記のように2種類のラジカル発生剤による官能基が表面に結合されたカーボンブラックを用い、上記の実施例1の場合と同様にしてインクを調製した。

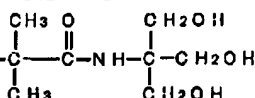
【0059】（比較例1）この比較例においては、カーボンブラックとして、上記の実施例1～6の場合と同じファーンズブラック（Cabot社製：Reagal 250R）を用い、このカーボンブラックの表面に官能基を結合させずに、このカーボンブラックをそのまま用いるようにした。

【0060】そして、このカーボンブラックを5重量

部、ファーンズブラックを用いる一方、ラジカル発生剤として、下記の化10に示す2, 2'-アゾビス〔2-メチル-N-〔1, 1'-ビス-（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチル〕プロピオンアミド〕を用いるようにし、それ以外については、上記の実施例1の場合と同様にして、このラジカル発生剤による官能基が結合されたカーボンブラックを得ると共に、このカーボンブラックを用い、上記の実施例1の場合と同様にしてインクを調製した。

【0054】

【化10】



部、グリセリンを19重量部、蒸留水を75重量部、トリエタノールアミンを1重量部の割合にし、上記の実施例1の場合と同様にしてインクを調製した。

【0061】（比較例2）この比較例においては、カーボンブラックとして、上記の実施例1～6の場合と同じファーンズブラックを使用し、このカーボンブラックに紫外線を照射させて、カーボンブラックの表面を表面処理した後、このように表面処理されたカーボンブラックを15重量部、アクリルアミドを8重量部、蒸留水を73重量部の割合で混合させ、窒素ガスをこの溶液中に吹き込みながら65℃で攪拌して1時間重合させた。

【0062】その後、遠心分離器により分離させてホモポリマーを十分に除去し、熱水で洗浄した後、これを乾燥させて、表面にアクリルアミドがグラフト重合されたカーボンブラックを得た。

【0063】そして、このように表面処理されたカーボンブラックを3重量部、グリセリンを10重量部、1-プロパノールを4重量部、蒸留水を83重量部の割合にし、上記の実施例1の場合と同様にしてインクを調製した。

【0064】次に、上記の実施例1～12及び比較例1, 2において作製した各カーボンブラック及び記録用インクについて、分散安定性、保存安定性、温度変化安定性、印字品位、濃度ムラ及び吐出安定性の評価を行い、その結果を下記の表1に示した。

【0065】ここで、分散安定性については、実施例1～12及び比較例1, 2において作製した各カーボンブラックを分散させた10重量%の分散水溶液をそれぞれ10mlの遠心沈降管に入れ、市販の遠心分離器（BECKMAN社製：Avanti J25）を用いて12000rpmで1時間遠心分離を行い、その後、その上澄み液について600nmにおける吸光度を測定し、予め求めておいた検量線に基づき、上澄み液中におけるカーボンブラックの濃度を求め、その濃度が0.01重量%以上の場合を○、0.05重量%以上で0.01重量

%未満の場合を△、0.005重量%未満の場合を×で示した。

【0066】また、保存安定性については、実施例1～12及び比較例1、2において作製した各カーボンブラックを分散させた10重量%の分散水溶液をそれぞれ10mlの遠心沈降管に入れ、この遠心沈降管を40℃の温度下において3ヶ月間放置し、その後は、上記の分散安定性を測定する場合と同様に、その分散水溶液を10mlの遠心沈降管に入れて遠心分離を行い、上澄み液中におけるカーボンブラックの濃度を求め、その濃度が0.01重量%以上の場合を○、0.05重量%以上で0.01重量%未満の場合を△、0.005重量%未満の場合を×で示した。

【0067】また、温度変化安定性については、実施例1～12及び比較例1、2において作製した各カーボンブラックを分散させた10重量%の分散水溶液をそれぞれ10mlのサンプル管に入れ、このサンプル管を-10℃の温度下で1時間放置させた後、すぐに50℃の温度下において1時間放置し、これを1サイクルとして、1日に5回のサイクルを行い、このような操作を3日間続けた後、この試験を行う前と試験を行った後においてシアレートと比較し、インクのチキソ性の有無や物性の安定性を調べ、試験後においても変化がなかった場合を○、変化があった場合を×で示した。

【0068】また、印字品位については、実施例1～12及び比較例1、2の各インクを用い、普通紙上に幅が3ドットの直線を印字し、直線におけるガッツキ具合を

示すTEP (Tangential Edge Profile) をドットアナライザーDA-5000S (王子計測機器社製) を用いて調べ、TEPが60μm未満の場合を○、TEPが60μm以上の場合を×で示した。なお、TEPは、直線のガッツキを本来あるべき直線からの変位量として求め、その標準偏差値を示している。

【0069】また、濃度ムラについては、実施例1～12及び比較例1、2の各インクを用いて普通紙に印字を行い、ベタの印字部分における画像濃度(ID)をサクラ濃度計PDA65 (コニカ社製) により測定し、印字された部分における画像濃度の濃度差を求め、その濃度差が0.15未満の場合を○、0.15以上の場合を×で示した。

【0070】また、インクの吐出安定性については、実施例1～12及び比較例1、2の各インクを用いてそれぞれ10時間連続して印字を行った後、インク記録装置の電源を切って14時間放置し、これを1サイクルとして、5サイクル繰り返した後、線幅が150μmの直線を印字し、この直線上における画像濃度をマイクロデンシトメータ (コニカ社製: PDM5) を用いて測定し、画像濃度が0.3未満になる点をインク吐出の欠落部分とし、この欠落部分の距離を調べ、その距離が10μm未満の場合を○、その距離が10μm以上の場合を×で示した。

【0071】

【表1】

	分散安定性	保存安定性	温度変化安定性	印字品位	濃度ムラ	吐出安定性
実施例1	○	○	○	○	○	○
実施例2	○	△	△	○	○	○
実施例3	○	△	△	○	○	○
実施例4	△	△	△	○	○	○
実施例5	○	○	△	○	○	○
実施例6	△	△	△	○	○	○
実施例7	○	△	△	○	○	○
実施例8	△	△	△	○	○	○
実施例9	△	△	△	○	○	○
実施例10	○	○	○	○	○	○
実施例11	○	○	○	○	○	○
実施例12	○	○	○	○	○	○
比較例1	×	×	×	×	×	×
比較例2	○	△	×	○	○	×

【0072】この結果から明らかなように、実施例1～12に示すように、ラジカル発生剤として前記の構造式(1)に示すアゾ化合物を用い、このアゾ化合物の分解

によって発生した官能基をカーボンブラックの表面に結合させると、カーボンブラックの水系媒体中における分散安定性や保存安定性や温度変化安定性が、上記の比較

例1、2において用いたカーボンブラックに比べて向上していた。

【0073】また、上記のようなカーボンブラックを用いた実施例1～12の各インクにおいては、インクジェット装置におけるインクの吐出が適切に行われ、比較例1、2のインクを用いた場合に比べて、印字品位が優れると共に、濃度ムラの発生も少なく、またインクがノズルに目詰まりするということもなく、安定した吐出が行えるようになった。

【0074】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明における記録用インクにおいては、ラジカル発生剤として前記の構造式(1)に示すアゾ化合物を用い、このアゾ化合物

の分解によって発生した官能基が表面に化学結合されたカーボンブラックを色材として使用するようにしたため、この色材を水系媒体中に分散させた場合に、この色材が水系媒体中において安定して分散され、カーボンブラック相互がインク中において凝集するのが抑制され、この記録用インクの保存特性が向上した。

【0075】また、この記録用インクをインクジェットプリンタ等のインク記録装置に使用した場合、この記録用インクがノズルに詰まるのが抑制され、インクが安定して吐出されるようになり、画像の乱れや濃度ムラ等の発生が少ない良好な画像が安定して得られるようになった。

【手続補正書】

【提出日】平成10年5月20日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】ここで、上記の構造式(1)に示すアゾ化合物における上記の A_1 、 A_2 において、直鎖式、枝分かれ式、環式の各炭化水素基に結合される置換基としては、例えば、直鎖式、枝分かれ式、環式の各炭化水素基、複素環基、アリール基、ハロゲン基、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{OCOR}$ 、 $-\text{COONa}$ 、 $-\text{COOK}$ 、 $-\text{COO}^- \text{NR}_4^+$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{S}_n$ 、 $-\text{SO}_3 \text{H}$ 、 $-\text{SO}_3$

Na 、 $-\text{SO}_3 \text{K}$ 、 $-\text{SO}_3^- \text{NR}_4^+$ 、 $-\text{NR}(\text{COR})$ 、 $-\text{CONR}_2$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{PO}_3 \text{H}_2$ 、 $-\text{PO}_3 \text{HNa}$ 、 $-\text{PO}_3 \text{Na}_2$ 、 $-\text{N}=\text{NR}$ 、 $-\text{N}_2^+ \text{X}^-$ 、 $-\text{NR}_3^+ \text{X}^-$ 、 $-\text{PR}_3^+ \text{X}^-$ (なお、Rは水素、炭素数が1～20のアルキル基及びアリール基、Xはハロゲン元素、無機酸又は有機酸のアニオン、nは1～8の整数である。)等が挙げられる。特に、カーボンブラックが水系媒体中において凝集するのを抑制するためには、この置換基が親水性基であることが好ましく、例えば、 $-\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{COOH}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}_2 \text{OH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{OCOCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、有機酸塩等であることが好ましい。

フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 美和
大阪府中央区安土町二丁目3番13号 大阪
国際ビル ミノルタ株式会社内

(72)発明者 上田 隆正
大阪府中央区安土町二丁目3番13号 大阪
国際ビル ミノルタ株式会社内